

**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química**



Christiano Mota Rodrigues da Rocha

**RECUPERAÇÃO DE OURO E DE SEUS COMPOSTOS DE
RESÍDUOS LABORATORIAIS E TECNOLÓGICOS**

**Rio de Janeiro
2018**

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Christiano Mota Rodrigues da Rocha

Trabalho de conclusão do curso de Bacharel em Química do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química.

Orientador: Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro
2018

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Deus trino. O Verbo Encarnado por quem tudo foi criado. Ele é minha principal fonte de identidade e quem dá sentido a todas coisas.

Agradeço toda a minha família que sempre me ensinou em amor a enxergar a beleza da vida e enfrentar suas dificuldades inerentes. Nunca me esquecerei da garra da minha avó Senedir, nem sei como teria chegado até aqui sem ela.

Não posso deixar de mencionar minha esposa Joyce, afinal lidar comigo todos os dias está longe de ser uma tarefa fácil. Uma parte dela certamente está aqui também. Seja a sua beleza e ternura como todo o vasto conhecimento em formatação.

Impossível esquecer meus amigos, principalmente o Roberto e Sidnei. Aqueles que sempre estão dispostos a oferecer um apoio e compartilhar quaisquer momentos. Muito obrigado mesmo.

Preciso agradecer a todos os amigos do laboratório E107 por terem feito das minhas vindas à Universidade algo muito prazeroso mesmo trabalhando com algo que não é da minha área, só vocês mesmo. Além das incríveis conversas transcendentais com a Juliana.

Por último e não menos importante, agradeço ao professor Júlio pela disposição e confiança em me orientar com raro cuidado, conhecimento e sabedoria mediando esta fase importantíssima da minha vida acadêmica e pessoal. Também de todos os seus alunos que me receberam tão bem no ambiente de trabalho.

Agradeço ao Instituto de Química por terem aceitado minha transferência e a Universidade Federal do Rio de Janeiro que ofereceu toda a infra-estrutura, professores e instrumental indispensáveis para a minha formação como bacharel em química.

Facilmente seria possível e justo enumerar todas as situações em que estas pessoas me auxiliaram e contribuíram para feliz desfecho, mas encerro por aqui os meus agradecimentos. Sigo grato porque recebi a maior dádiva.

Resumo

Título: Recuperação de ouro e de seus compostos de resíduos laboratoriais e tecnológicos

Aluno: Christiano Mota Rodrigues da Rocha

Orientador: Júlio Carlos Afonso

Nas últimas décadas a produção e o consumo de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) têm crescido exponencialmente. Que possuem uma ampla gama de materiais incluindo metais de valor agregado, como o ouro, entre outros elementos nocivos ao meio ambiente. Em paralelo, as reservas naturais de metal enfrentam escassez, adicionando isto às estratégias de mercado em reduzir intencionalmente a vida útil dos produtos emerge um problema tanto ambiental como mercadológico convergindo às atenções para os resíduos eletroeletrônicos (REEEs). A geração anual destes vale dezenas de bilhões de dólares se fossem reciclados.

A quantidade de alguns metais preciosos encontrada nos REEEs chega ser 40 vezes maiores do que em seus respectivos minérios. Isto tem impulsionado o estudo e desenvolvimento de tecnologias para recuperá-los (mineração urbana), objetivando minorar os impactos auxiliando o desenvolvimento sustentável. O presente trabalho busca cooperar neste cenário, estabelecendo rotas de processamento de resíduos contendo ouro a partir de três matrizes: rejeitos laboratoriais, cartuchos de impressora jato de tinta e placas de circuito impresso (PCIs); visando isolar o referido elemento ou compostos.

Os rejeitos laboratoriais foram tratados com ataque ácido da água régia e extração com solvente orgânico. Já o processamento dos cartuchos de impressora se deu da seguinte forma: hidrólise alcalina e xileno para separar as partes (metálica e polimérica) e oxidação do cobre com ácido nítrico (HNO_3) a fim de isolá-lo do ouro. A terceira matriz são as PCIs, o ouro foi separado utilizando HNO_3 . Duas rotas foram testadas para separá-lo da fração orgânica. Uma via teve por estratégia transportar o ouro para a fase aquosa (AuCl_3) com água régia; a outra, dissolver a fração orgânica com xileno e n-hexano (1:1), porém isto não observado. Então, se tentou a calcinação, também sem êxito. A presença de polímeros termorrígidos, consequência direta da moagem, impediu a separação pela queima e fusão do ouro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	08
1.1. O elemento ouro	08
1.2. A química do ouro	10
1.3. Aplicações do elemento	11
1.4. Uso como reagente analítico	15
2. OS RESÍDUOS DE OURO	15
2.1. Cartuchos de impressora	17
2.2. Rejeitos laboratoriais	19
2.3. Placas de circuito impresso (PCI)	19
3. OBJETIVOS	21
3.1. Objetivos Gerais	21
3.2. Objetivos Específicos	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1. Introdução	21
4.2. Cartucho de impressora	22
4.3. Rejeitos das aulas práticas	27
4.4. Placas de circuito impresso	31
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
5.1. Cartuchos de impressora	38
5.2. Rejeitos laboratoriais	40
5.3. Placas de circuito impresso (PCI)	40
6. CONCLUSÕES	42
BIBLIOGRAFIA	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pepita de ouro	08
Figura 2. Ouro na tabela periódica	09
Figura 3. Alianças de ouro (amarela, branca e vermelha)	12
Figura 4. Equipamentos eletroeletrônicos contendo ouro (placas de circuito impresso, processador de computador e cartucho de impressora)	13
Figura 5. Eletrodeposição do ouro	13
Figura 6. Medicamento contendo nanopartículas de ouro	14
Figura 7. Fluxograma 1: processamento de cartucho de impressora	23
Figura 8. Fitas plásticas + NaOH 6 mol/L	24
Figura 9. Fitas sob hidrólise alcalina	24
Figura 10. Visualização da despolimerização	24
Figura 11. As fitas esquerda (antes) e direita (depois) do tratamento com NaOH	24
Figura 12. Metais e mistura de polímeros separados manualmente no primeiro experimento	25
Figura 13. Metais e mistura de polímeros separados (II)	25
Figura 14. Solução de nitrato de cobre	26
Figura 15. Ouro metálico após evaporação da água	26
Figura 16. Mistura de polímeros finais após a remoção da fase metálica de ouro e cobre	26
Figura 17. Fluxograma 2: processamento dos rejeitos de ouro (aulas práticas)	27
Figura 18. Solução contendo o complexo tetracloroaurato(III)	28
Figura 19. Extração do Au(MIBK)	28
Figura 20. Fase aquosa (esquerda) e orgânica (direita)	28
Figura 21. Solução AuMIBK + NH _{3aq}	29
Figura 22. Sólido marrom formado após evaporação do MIBK	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 23. Redissolução do ouro após adição de água régia	30
Figura 24. Liberação de NO_x durante a evaporação do éter dietílico	30
Figura 25. AuCl_3 (em cristalização)	30
Figura 26. Fluxograma 3: processamento das placas de circuito impresso	31
Figura 27. PCI lixiviada com $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	32
Figura 28. PCI + HNO_3 (liberação de NO)	32
Figura 29. Centrifugação	33
Figura 30. Solução verde após ataque do ácido nítrico. O ouro está no resíduo insolúvel	33
Figura 31. Fase insolúvel filtrada	33
Figura 32. Resíduo insolúvel + água régia (antes)	34
Figura 33. Resíduo insolúvel + água régia (depois)	34
Figura 34. Solução de AuCl_3 (PCI) final	34
Figura 35. Resíduo insolúvel contendo ouro após secagem dos solventes	35
Figura 36. Calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ antes (esquerda) e depois (direita)	35
Figura 37. Solução sobrenadante verde contendo AgCl em suspensão	36
Figura 38. AgCl filtrado (subproduto)	36
Figura 39. Fluxograma 4: processamento das placas de circuito impresso por rotas alternativas	36
Figura 40. Amostra A	37
Figura 41. Amostra B	37
Figura 42. A (esquerda) e B (direita) após calcinação	38
Figura 43. A e B antes (esquerda) e depois (direita) do contato do resíduo com água régia	38

1. INTRODUÇÃO

1.1 O elemento ouro

Trata-se de um dos primeiros metais conhecidos pelo homem, há descrições dele em hieróglifos de 2600 a.C; referências também são encontradas no Antigo Testamento. Foi usado antes da introdução de moedas de ouro no Egito como dinheiro primitivo por volta de 3400 a.C.¹ Por isso é conhecido como metais de cunhagem, juntamente com o cobre e a prata.² O ouro é encontrado na natureza na forma elementar ou nativa (pepita, Figura 1) ou combinada (telureto, quase sempre associado a quartzo e pirita) em veias e depósitos aluviais. A recuperação de seus minérios se dá por processos de cianetação, amalgamação e fundição³.



Figura 1. Pepita de ouro (Fonte: Gemas do Brasil)

O ouro sempre foi sinônimo de riqueza, beleza e poder. Isto pode ser constatado, por exemplo, pelas quantidades consideráveis que foram acumuladas por povos antigos. O caixão de Tutankhamon (um faraó menor que tinha apenas 18 anos quando morreu) continha não menos de 112 kg de ouro, e os lendários tesouros astecas e incaicos no México e no Peru eram uma das principais razões para as conquistas espanholas da América Central e do Sul no início do século XVI.²

A nomenclatura se deve à sua aparência brilhante de cor amarela, mas quando finamente dividido pode ser preto, rubi ou roxo. O símbolo químico do ouro é Au (do latim *aurum*, brilhante). De todos os elementos, o ouro puro é, sem dúvida, o mais belo. É amplamente usado em joias, decoração, na indústria, na eletrônica, no trabalho dentário, para revestimento etc. Este último por consequência de ser o metal mais maleável e dúctil. Por exemplo: um grama de ouro pode ser esticado a

uma folha de aproximadamente $1,0\text{m}^2$, com 230 átomos de espessura. É também um bom condutor de calor e eletricidade ($43,5$ em S.m/mm^2).³

Na tabela periódica ele está situado no grupo 11(1B), entre a prata (Ag) e o roentgênio (Rg) (Figura 2). Horizontalmente é encontrado no sexto período, estando entre a platina (Pt) e mercúrio (Hg), apresenta a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Possui massa molar de $196,967\text{u}$, ponto de fusão de $1064,18^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição 2856°C . Sua massa específica é $19,3\text{ g/cm}^3$.³ Pela Escala de Mohs, sua dureza está entre 2,5 e 3. É o metal mais eletronegativo. Possui apenas um isótopo natural² e o radioisótopo mais estável é o ^{195}Au com meia vida de 186 dias.



7 VIIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IIIV	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
26 Mn Manganese 54.94	27 Fe Iron 55.85	28 Co Cobalt 58.93	29 Ni Nickel 58.69	30 Cu Copper 63.55	31 Zn Zinc 65.38	32 Ga Gallium 69.72	33 Ge Germanium 72.64	34 As Arsenic 74.92	35 Se Selenium 78.96	36 Br Bromine 79.90	37 Kr Krypton 83.80
43 Tc Technetium 98.01	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.38	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.91	54 Xe Xenon 131.29
75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [282]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.05	71 Lu Lutetium 174.97

Figura 2. Ouro na tabela periódica (Fonte: Thinkstock)

Seu sistema cristalino é cúbico de face centrada. Possui baixíssima abundância na crosta terrestre ($0,004\text{ ppm}$)¹ e no mar encontra-se na faixa de $0,1$ a 2 mg/tonelada , dependendo do local onde a amostra é retirada.³ O principal mineral é a calaverita (telureto de ouro). Os países que possuem as maiores reservas de ouro são Estados Unidos ($8,1 \cdot 10^3\text{ t}$), Alemanha ($3,3 \cdot 10^3\text{ t}$), Itália ($2,45 \cdot 10^3\text{ t}$) e França ($2,44 \cdot 10^3\text{ t}$).⁴

Com $67,3$ toneladas de ouro, o Brasil possui a segunda maior reserva de ouro entre os países da América Latina, atrás da Venezuela ($162,2\text{ t}$).⁴ As reservas lavráveis de Ouro no Brasil alcançam $2,6$ mil toneladas ou 5% das reservas mundiais do minério, distribuídas nos estados do Pará ($42,7\%$), Minas Gerais (28%), Mato Grosso ($6,9\%$), Goiás (5%), Bahia ($4,5\%$) e outros ($12,9\%$).⁵

1.2 A química do ouro

O ouro possui dois estados de oxidação, o univalente (Au^{+1}) e o trivalente (Au^{+3}), sendo que os compostos procedentes do primeiro são menos estáveis.⁶

É estável em ar puro e seco à temperatura ambiente. É um dos metais mais inertes, porém a água régia pode dissolvê-lo. Trata-se de uma mistura contendo uma parte de ácido nítrico com três de ácido clorídrico. Leva esse nome porque ela dissolveu o ouro, o Rei dos Metais², resultando no íon tetracloroauto $[\text{AuCl}_4]^{-}$.⁶ Os compostos de ouro mais comuns são o cloreto áurico (AuCl_3) e o ácido cloraúrico (HAuCl_4), utilizado em fotografias.³

Soluções de cloridrato de trimetilamina (Me_3NHCl) em acetonitrila mostraram ser ainda melhores solventes de ouro. E também em soluções aquosas de cianeto, na presença de ar ou, mais eficientemente H_2O_2 .²

Na presença de cloreto de ouro (III) em soluções diluídas e adição de agentes redutores é possível obter o metal em formas coloidais vermelha, azul e violeta. Um exemplo de destaque é o púrpura-de-Cássio, obtido pelo uso do SnCl_2 , que além de ser um teste sensível para Au(III), pode ser usado para colorir vidros e cerâmica.²

É possível transferir o ouro para a fase orgânica através de solventes oxigenados com eficiência superior a 90% com o éter dietílico por exemplo. Trata-se de uma técnica bem conhecida e realizada para separar metais como o ferro(III), molibdênio(VI), gálio(III), tálio(III) ou isolá-los.^{7,8}

Em solução de amônia há formação de precipitado amarelo de ouro fulminante, que, quando seca, explode por aquecimento ou impacto.⁶

Também se forma óxido de ouro (III), Au_2O_3 , de coloração marrom se estiver desidratado. Ele se decompõe se aquecido acima de 160 °C e, na presença de água, é fracamente ácido, dissolvendo-se numa base concentrada e formando sais do íon $[\text{Au}(\text{OH})_4]^{-}$.² Apesar deste óxido ser anfótero.

Embora o ouro não reaja diretamente com o enxofre, na presença de H_2S é formado AuS , de cor preta⁶; ou Au_2S_3 (em éter seco e à frio), que é rapidamente reduzido. Em seu grupo é o único encontrado na forma de pentahaleto (AuF_5) e trihaletos (AuX_3 ; X= F, Cl e Br). O AuCl e o AuBr são formados aquecendo os trihaletos até 150 °C e AuI aquecendo o metal e o iodo.²

Na forma de teluretos (Au_3Te_5 e Au_2Te_3) são metálicos e supercondutores a baixa temperatura.

Complexos metálicos dos haletos também são formados. Além das combinações com CN, SCN e NO, todos de estrutura quadrado planares; destaque para o dicianoaurato $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ por sua importância tecnológica. Com aminas também são formados numerosos complexos $[\text{Au}(\text{NH}_3)_n]^-$.²

Uma gama de compostos de aglomerados (clusters) coloridos variados, com ouro em um estado de oxidação médio e envolvendo ligações M-M, pode ser obtida pelo processo geral de redução de uma fosfina de ouro: amarelo $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3\}_6]^{+2}$, vermelho $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{+2}$, vermelho escuro $[\text{Au}_{13}\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^{+3}$, marrom-avermelhado $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{+2}$ e verde $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3\}_8]^{+3}$.²

Alguns complexos raros apresentam baixos índices de coordenação (2) e tendência à linearidade: X-Au-X, como acontece com a prata univalente.²

1.3 Aplicações do elemento

Segue abaixo as principais aplicações do ouro na sociedade. Alguns exemplos podem se repetir entre os subitens, evidenciando a classificação quanto ao nicho onde o metal é utilizado e a técnica empregada para a obtenção do produto desejado.

1.3.1 Uso em joias

O ouro pode é utilizado nos mais diversos objetos de valor agregado. Em joalherias a classificação mais usual é o termo quilate (K) que é empregado para se referir ao grau de pureza do metal; calculada da seguinte forma: o peso do metal dividido por 24, que é a porção que o representa como puro. Ouro 24K indica 24 das 24 partes, ou seja, contém ouro em toda a sua totalidade. Enquanto 18K indica que a pureza é 75%, correspondente a 18 partes das 24. No caso de pedras preciosas e da prata, o quilate expressa massa e não pureza. O termo é derivado do nome das sementes pequenas e muito uniformes de alfarroba que na antiguidade era usado para pesar metais e pedras preciosas.²

Por conta de fatores culturais as ligas de ouro são utilizadas em diferentes teores pelo mundo. Por exemplo: no Brasil se encontra muito 18K, nos Estados Unidos, 14K; e em outros países, 10K.

As joias de ouro podem apresentar diversas cores (Figura 3). Isto se deve as diferentes proporções com os demais metais. Para se obter ouro amarelo 18K: 75% de Au + 12,5% de prata (Ag) + 12,5% de cobre (Cu); ouro branco 18K: 75% de Au + 25% de paládio (Pd) ou prata (Ag)⁹; ouro vermelho 18K: 75% de Au + 4,5% de prata (Ag) + 20,5% de cobre (Cu); ouro rosa 18K: 75% de Au + 9% de prata (Ag) + 16% de cobre (Cu).¹⁰



Figura 1. Alianças de ouro (amarela, branca e vermelha) (Fonte: Jones, Joalheiros)

1.3.2 Na indústria de eletroeletrônicos

Por ser um ótimo condutor, resistente à corrosão e bastante maleável, o ouro é amplamente utilizado em dispositivos eletroeletrônicos (EEE), como cartuchos de tinta, calculadoras, processadores, celulares, computadores etc (Figura 4).¹¹ Até em naves espaciais e motores de reação na aviação o metal exerce funções importantes.

Em muitos satélites a cobertura protetora é composta de ouro por refletir bem a luz infravermelha.³

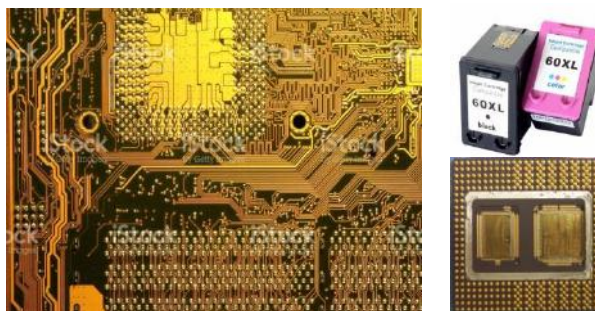


Figura 2. Equipamentos eletroeletrônicos contendo ouro (placas de circuito impresso, processador e cartucho de impressora)

1.3.3 Na eletroquímica

Uma aplicação importante é na eletrodeposição. Onde uma camada de ouro é formada eletroliticamente a fim de cobrir as superfícies de conexões elétricas, deixando-as com baixa resistência elétrica e livre de ataque químico externo. O revestimento é realizado geralmente com $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ e KCN (cianeto de potássio).¹

Esta mesma técnica pode ser aplicada na *douragem* de peças, agregando valor e aumentando sua beleza; o que ocorre nas joias e demais objetos como o Oscar e até mesmo talheres (Figura 5), por exemplo.

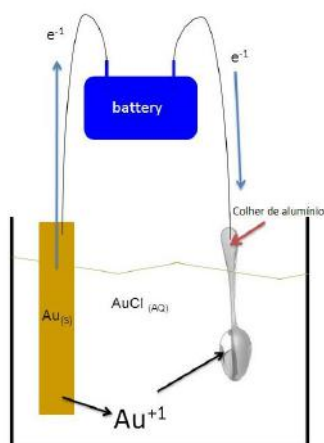


Figura 3. Eletrodeposição do ouro (Fonte: Jewelrybox)

Muitos metais condutores inertes podem ser empregados para monitorar sistemas redox, o ouro é um deles. Sendo capaz de detectar pontos finais em titulações oxidação-redução. Outra aplicação se encontra na voltametria.¹²

1.3.4 Usos biológicos

Apesar de não ser um elemento essencial para qualquer ser vivo, alguns tiolatos de ouro(I) são empregados como anti-inflamatórios no tratamento de artrites reumatóides e outras enfermidades reumáticas³. Crisoterapia é o nome dado à utilização deste metal na medicina.¹³

Na forma de nanopartículas o ouro coloidal apresenta solução intensamente colorida e muitas pesquisas têm sido realizadas explorando seu uso para fins médicos e biológicos. Já foi usado no combate à tuberculose, ao alcoolismo, no tratamento de úlcera na pele entre outros.¹⁴

Também pode ser classificado como suplemento nutricional mineral (Figura 6) com indicações em alguns casos, por exemplo: na diminuição da fadiga, stress e ansiedade; recuperação de memória com aumento da capacidade cognitiva;¹⁴

O isótopo de ouro ^{198}Au , mesmo com apenas 2,7 dias de meia-vida, é usado em alguns tratamentos de câncer³; podendo identificar tumores mais cedo, de forma mais eficiente e detalhada do que outros métodos.



Figura 4. Medicamento contendo nanopartículas de ouro (Fonte: Aure Nanoscience)

O ouro é empregado para o recobrimento de materiais biológicos permitindo sua visualização através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) ao provocar a interação do feixe eletrônico com a amostra.¹⁵

Pela possibilidade em formar amálgamas com o mercúrio, assim como a prata, o ouro é utilizado em obturações dentárias.¹⁶

1.4 Uso como reagente analítico

Os compostos de ouro não são muito utilizados em disciplinas de graduação, mas são encontrados em estudos de funcionamento de proteínas. Juntamente com os demais metais de cunhagem do grupo 11 da tabela periódica além do germânio, o ouro é estudado na disciplina Análise Qualitativa Inorgânica II (IQA 474), ministrada no curso de Química com Atribuições Tecnológicas pelo DQA/UFRJ. O reagente empregado é uma solução 1% p/p de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) para se estudar os íons Au^{3+} (AuCl_4^-). São realizados ensaios para a verificação do caráter redox e solubilidade em diversos meios; outras características são observadas também como o pH e a coloração.¹⁷

2. OS RESÍDUOS DE OURO

Ultimamente tem crescido a preocupação com os resíduos químicos gerados em laboratórios, na universidade, de unidades industriais ou de pesquisa. Alguns trabalhos estão sendo realizados em diversas universidades brasileiras,¹⁸⁻²² as quais servem para fornecer subsídios para futuros programas de gerenciamentos de rejeitos as instituições interessadas. Esta movimentação pode também contribuir na ampliação desta reflexão de forma a influenciar positivamente a postura dos profissionais mudando os hábitos inadequados.

No Brasil ainda não há uma legislação específica no que tange os resíduos laboratoriais e nem o reconhecimento de Universidade e órgãos de pesquisa como unidades poluidoras. Mas isto vem demonstrando sinais de mudança. Por exemplo, o município do Rio de Janeiro promulgou a Lei 3273²³ em 6 de setembro de 2001, na qual se explicita que as unidades geradoras de lixo químico, infectante e radioativo são inteiramente responsáveis pelo manuseio, coleta, tratamento, transporte e disposição final desses materiais.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção ao Meio-Ambiente (EPA)²⁴ revisou uma portaria relativa à responsabilidade das fontes geradoras estabelecendo normas e procedimentos orientados pela produção mensal por massa. Para valores acima de 1 t/mês, a unidade geradora deve obter licenciamento de operação.

Na Comunidade Europeia, um relatório publicado²⁵ mostra os resultados da aplicação das normas de gerenciamento dos resíduos entre 1998 e 2000, apontando dentre outros fatores, a necessidade de unificar e intensificar os processos de reciclagem e de eliminação total dos resíduos perigosos nos países membros. Normas como identificação exata e inequívoca da natureza do resíduo, não juntar correntes diferentes de resíduos são requisitos cruciais, revisados periodicamente, para um resultado exitoso.

O teor de ouro nos equipamentos eletroeletrônicos (EEE) varia muito de dispositivo para dispositivo e, para um dado produto, entre as diversas gerações do mesmo. Calcula-se que há 300-350 g do metal em 1 t de placas de circuito impresso de telefones celulares e 200-250 g em 1 t de placas-mãe de computadores,²⁶ teores muito superiores àqueles encontrados em fontes naturais.^{26,27}

Diante da escassez das reservas naturais de ouro e sua ampla utilização nos EEE as atenções estão voltadas para os resíduos eletroeletrônicos (REEE) como fonte secundária do metal (mineração urbana), favorecidos até por indicadores econômicos, como é o caso da China por exemplo.²⁸

De acordo com o estudo conjunto (The Global E-Waste Monitor 2017) 44,7 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram gerados globalmente em 2016 (um aumento de 3,3 milhões de toneladas, ou 8%, a partir de 2014), que renderia US\$ 55 bilhões, valor superior ao Produto Interno Bruto da maioria dos países do mundo. Porém a reciclagem ocorreu em apenas 20% ou 8,9 milhões de toneladas. Especialistas prevêem um aumento adicional de 17%, para 52,2 milhões de toneladas de REEE até 2021.²⁹

O preço médio do ouro cresceu significativamente desde o início dos anos 2000, valendo 279 dólares americanos (US\$) em 2001 até o recorde de US\$ 1.668,98 em 2012. Ano passado o valor fechou em US\$ 1.220,95 por onça troy (1 oz = 31,10 g).³⁰

Da produção mundial de ouro em 2017 (4.398 t), cerca de 265,3 t foram destinados para o setor de EEE. Com aumento de 6% em relação ao ano anterior em função do setor sem fio (wireless), chips de memória e revestimento nas placas de circuito impresso (PCI). Neste ano, apenas 26% do metal produzido foi reciclado. A atividade registrou uma queda de 10% em relação ao ano passado.³¹

Outro fator que impacta negativamente esta equação é a obsolescência programada, que consiste na redução intencional da vida útil dos EEE.

As estratégias empregadas na recuperação de um metal ou componentes destes equipamentos dependem do produto a ser processado, o que influencia diretamente o número de etapas necessárias para atingir o objetivo desejado. Por causa desta complexidade inerente a composição dos EEE, o processamento de equipamentos mais simples fornece conhecimentos para desenvolver soluções factíveis para os demais.^{18,25} O cartucho de impressora de jato de tinta³² é um exemplo em pequena escala do desafio de processar os EEE.

Os resíduos processados neste trabalho são classificados como Grupo B, conforme Resolução nº 358/2005³³ do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por conter substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade. Neste mesmo documento, o artigo 21, declara que tais resíduos com características de periculosidade, quando não forem submetidos a processo de reutilização, recuperação ou reciclagem, devem ser submetidos a tratamento e disposição final específicos.

Tanto os empreendimentos de extração e tratamento de minerais como as indústrias de material elétrico, eletrônico e comunicações estão sujeitas ao licenciamento ambiental de acordo com a Resolução CONAMA nº 237/1997³⁴. O que demonstra a preocupação com os impactos ambientais decorrentes da utilização de mineração e utilização de metais como o ouro.

2.1 Cartuchos de impressora

Da mesma forma como os demais equipamentos eletroeletrônicos (EEE), o cartucho de tinta de impressora é formado pela união dos mais diversos materiais (plásticos, resinas, metais etc).

Uma forma de provisória de atenuar os impactos desses resíduos produzidos é o reuso dos cartuchos, prática bastante usual no Brasil, onde um processo de recondicionamento é realizado. O equipamento é submetido a uma série de procedimentos: teste de seus circuitos eletrônicos, remoção dos vestígios da tinta anterior, substituição de peças, recarga e controle de qualidade de impressão.

Finalizado este tratamento o cartucho é denominado remanufaturado ou recondicionado. Há também os originais novos (produzidos pelas próprias fabricantes) e os que são fabricados por empresas terceiras (compatíveis). Porém há alternativa mais simples que consiste em encher novamente o cartucho sem nenhum controle, estes são os recarregados.³⁵

Segundo estimativas o mercado nacional de recarga de cartuchos já cresceu a uma taxa de 30% ao ano³⁶ em sua melhor fase e estagnou em 2013³⁷. Fatores como a crise econômica, o crescimento dos compatíveis chineses (que tiveram grande salto nos anos 2008 e 2009)³⁸ entre outros impulsionaram negativamente este índice que retraiu e caminha fragilizado, mas a expectativa é de melhora.³⁹

Para efeitos de comparação, 40% do total de cartuchos originais vendidos no mercado eram recarregados e voltaram para o consumo em 2005.³⁵ Hoje, os compatíveis assumem 60% das vendas ultrapassando os originais novos (25%), freando assim o crescimento dos recondicionados.³⁷

O país está entre os 10 maiores remanufaturadores mundiais de cartuchos para impressora a laser e a jato de tinta, este setor já teve 18 mil empreendimentos que fazem a recarga de cartuchos e toners vazios.⁴⁰

Indicadores que influenciam diretamente a remanufatura no país são: a) ao crescimento do mercado de impressora experimentado no início dos anos 2000³⁶, e principalmente à sua recuperação de 2016 para 2017, após quatro anos de queda. Ano passado, 1,7 milhão de equipamentos jato de tinta foram comercializados, conforme estudo da International Data Corporation (IDC) Brasil.⁴¹ b) ao preço elevado dos produtos originais, e c) à existência de pessoal qualificado. A atividade de remanufatura de cartuchos deve observar a legislação ambiental do seu Estado no tocante à gestão de resíduos (tintas, óleos, graxas etc.) oriundos de seus processos.³⁵ O setor envolveu em 2013 mais de 72 mil empregos diretos e movimentou mais de R\$ 100 milhões.³⁹

É recomendado recarregar um cartucho por até três ciclos no máximo³⁵, embora já se tenha repetido este processo por dez vezes.³⁷

No Brasil, o cartucho não recarregável é geralmente descartado junto com os resíduos sólidos urbanos. O impacto ambiental causado por esta prática demanda mais estudos e soluções para mitigá-lo. O presente trabalho busca oferecer uma contribuição neste aspecto.

De acordo com a European Toner and Inkjet Remanufactures Association (ETIRA), cerca de 1,1 bilhão de cartuchos são vendidos todos os anos. Mais de 500 milhões desses cartuchos de impressora acabam sendo despejados em aterros sanitários em todo o mundo⁴², mais 375 milhões só nos Estados Unidos⁴³. Menos de um terço de todo o cartucho de impressora do mundo é reciclado⁴². Outro estudo indica que alguns fabricantes de impressoras perceberam que a remanufatura do cartucho é melhor do que a reciclagem como primeira opção.⁴⁴

Os cartuchos utilizados neste trabalho eram imprestáveis para o reuso.

2.2 Rejeitos laboratoriais

Após a realização de diversos ensaios durante a aula prática da disciplina Análise Qualitativa Inorgânica II (IQA 474), os rejeitos conterão as seguintes espécies: tioacetamida, rodamina-B, benzeno ou tolueno, peróxido, Sn^{2+} , Na^+ , Cl^- etc.

2.3 Placas de circuito impresso (PCI)

Estas placas estão presentes em todos os equipamentos eletroeletrônicos modernos (EEE) e podem conter até 60 elementos diferentes. Que podem ser classificados como metais preciosos (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Os, Ru), metais comuns (Cu, Ni, Zn, Cr, Al, Sn, Fe), elementos perigosos (Hg, Cd, Be, Pb) e elementos escassos ou traços (In, Te, Ga, Se, Ta e Ge).^{45,46,47} O cobre é largamente o metal mais abundante seguido de zinco, ferro, níquel, alumínio, chumbo e estanho.^{48,49}

As PCIs geralmente contêm quantidades importantes de metais valiosos⁵⁰ até 40 vezes a concentração de cobre, prata, ouro e paládio em seus minérios.⁵¹⁻⁵⁶ A indústria de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) está entre os maiores consumidores desses metais, especialmente prata e cobre.^{45,57} O alto conteúdo de metais comuns e preciosos nas PCIs faz delas uma fonte secundária em potencial para recuperação de metais.^{56,58} O valor econômico das PCIs é concentrado em metais preciosos, seguido de cobre, estanho, alumínio, chumbo, zinco e níquel.^{48,59,60} No entanto, a mistura heterogênea de materiais orgânicos, metais, fibra

de vidro e plásticos faz com que o processamento de PCIs seja uma tarefa desafiadora⁵² e a principal barreira na recuperação de metais.^{58,61,62}

A maior atenção dada para a recuperação de metais como ouro, prata e cobre a partir de PCIs enfatizou o desenvolvimento de processamentos hidrometalúrgicos.^{63,64,65} Esses processos consistem na lixiviação e recuperação de componentes de alto valor nos lixiviados obtidos. No entanto, apenas cerca de 15% das sucatas de PCI são submetidas a algum tipo de reciclagem.⁵³ A lixiviação ácida (HCl, H₂SO₄, HNO₃) na presença de um oxidante é frequentemente explorada como primeiro estágio de lixiviação para extração de metais comuns, particularmente o cobre.^{59,65,66} A lixiviação do metal depende da sua afinidade com o lixiviante ácido.⁶⁷ E quando realizada de maneira prévia em metais comuns garante o enriquecimento de metais preciosos nos resíduos sólidos, facilitando a sua posterior recuperação.⁶⁶

A recuperação (isolamento) de componentes de alto valor agregado é outro passo essencial nas operações hidrometalúrgicas. Uma variedade de métodos, incluindo extração por solvente, troca iônica, precipitação, cementação (redução com metais mais eletropositivos como zinco e magnésio) e eletrodeposição podem ser facilmente explorados. A seleção e o desenvolvimento dos processos de fracionamento e recuperação de metais dependem de fatores como sistema de lixiviação, concentração de metais e impurezas/interferentes presentes.^{65,68} O método de separação mais simples, barato e usado nas rotas hidrometalúrgicas é a precipitação química.^{67,69,70,71} No entanto, os metais presentes em pequenas quantidades podem influenciar a pureza dos produtos finais. A extração por solvente (ES) recebeu muita atenção devido às suas vantagens como alta seletividade e conveniência para a ampliação da escala.^{46,72,73,74} Devido à presença de cátions metálicos, especialmente ferro(III), ES é uma ferramenta eficaz para separar o cobre dos lixiviados.^{75,76} Os reagentes do grupo hidroxioxima têm seletividade excepcional para a extração de cobre a partir de soluções ácidas de sulfato/cloreto (pH 1-2) na presença de ferro(III).^{77,78,79,80}

Para este trabalho foram utilizadas PCIs apenas provenientes de aparelhos celulares. Antes de iniciar a recuperação de ouro, as placas foram sujeitas ao processo de moagem e lixiviação. O agente lixiviante era constituído de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido fluorídrico (HF).⁸¹

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste projeto é estabelecer uma série de rotas de processamento de resíduos contendo ouro a partir de três matrizes diferentes: rejeitos de aulas práticas; cartuchos de impressoras e placas de circuito impresso, visando isolar o referido elemento ou compostos que o contêm que tenham aplicação na manufatura de novos objetos ou produtos, e minimizar a geração de resíduos finais de processo. A base dessas rotas será a química do elemento ouro em solução aquosa e no estado sólido.

Apesar do aumento significativo de trabalhos científicos na literatura nos últimos anos, ainda existe muito estudo a ser feito até se chegar a uma solução adequada aos resíduos contendo metais (preciosos, tóxicos etc.); porém, hoje se reconhece que é inevitável um processamento em etapas para se obter resultados satisfatórios. As etapas físicas, e particularmente as químicas de processamento não são universais, isto é, precisam ser adaptadas a cada produto considerado. A química analítica é ferramenta crucial tanto na caracterização de componentes, quanto no controle das etapas químicas dos processos.

3.2 Objetivos Específicos

- Separação tanto quanto possível do ouro dos demais elementos presentes nos cartuchos ou nos resíduos ou, alternativamente, dissolução de toda a amostra seguido de fracionamento a partir da solução obtida;
- Valorização dos resíduos de ouro como matéria-prima para recuperação desse elemento nobre.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Por serem três matrizes distintas, cada uma com sua respectiva peculiaridade, executaram-se procedimentos diferentes para obter os produtos finais objetivados neste trabalho.

A pré-abertura tem por objetivo submeter a amostra a um tratamento adequado visando o isolamento da espécie química de interesse de maneira mais prática considerando os processos futuros. Fatores como a natureza do elemento a ser isolado, sua concentração e o método de determinação escolhido influenciam diretamente no modo como a amostra é decomposta.

Vale destacar também que de todas as operações analíticas esta é a mais crítica, onde ocorrem mais erros.

A maioria das operações envolvidas no pré-tratamento são predominantemente de natureza física, como lavagem, secagem, moagem, peneiramento, refrigeração e agitação magnética.

Durante a etapa seguinte, a abertura da amostra pré-tratada, ela é quimicamente modificada de modo a tornar-se solúvel em meio aquoso.

Nesse processamento há remoção de interferentes e preparo da amostra para a medição final. Muitas operações podem ser realizadas tais como adição de reagentes, diluição, diálise, extração com solventes etc.

Os processos realizados para a recuperação de ouro a partir dos cartuchos podem ser divididos nas seguintes etapas: pré-tratamento da amostra, abertura, separação das fases, processamento da fase metálica e obtenção dos produtos finais.

Partindo dos rejeitos das aulas práticas, segunda fonte do metal, o processo de recuperação do ouro pode ser resumido assim: abertura, extração do ouro por solventes orgânicos, separação das fases aquosa e orgânica, processamento da fase orgânica e obtenção dos produtos finais.

A última matriz de ouro trabalhada são as placas de circuito impresso de celular. Neste caso o pré-tratamento foi realizado previamente. Em seguida, de

posse do material recebido operou-se a abertura, separação das fases aquosa e insolúvel, processamentos da fase aquosa e obtenção dos produtos finais.

4.2 Cartucho de impressora

Pré-abertura

Para realizar a pré-abertura dos cartuchos houve a remoção manual (com estilete quando necessário) das fitas plásticas que contém ouro, cobre e as resinas do cartucho propriamente dito. O fluxograma a seguir ilustra de maneira esquemática os passos realizados.

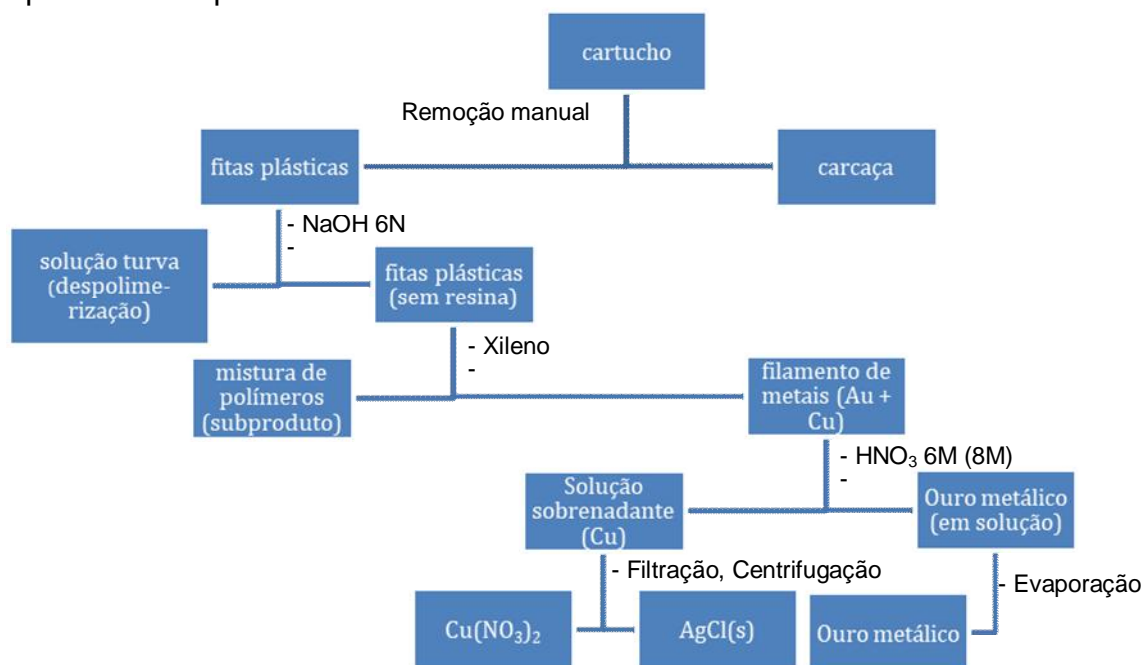


Figura 5. Fluxograma 1: processamento de cartucho de impressora

Abertura

Quinze unidades de fitas plásticas foram tratadas com solução NaOH 6 mol/L na proporção 100 mL g⁻¹ num béquer de teflon sob aquecimento brando (60 °C) por três horas (Figura 8). Este processo foi realizado duas vezes: na primeira (para estudar o comportamento químico do processo e otimizar parâmetros operacionais) com duas unidades pesando 0,2004 g (Figuras 8 a 10), e na segunda, empregando treze fitas (1,7274 g).

Após uma hora pode-se observar o efeito da hidrólise alcalina na resina presente na fita; depois de 30 min a solução turvou indicando o andamento do processo de despolimerização dos polímeros que recobrem as fitas (poliamidas) (Figuras 9 a 11)

Em seguida foi removida a última película de polímero que ainda envolvia o ouro e cobre. Após resultado negativo com n-hexano, o xileno foi exitoso na separação. Esta etapa durou cerca de 1 hora e 45 minutos e também foi realizada sob aquecimento a 100 °C, adicionando solvente por duas vezes a fim de manter as fitas submersas compensando assim perdas por evaporação; totalizando uma proporção de 150 mL g⁻¹ fita/solvente.



Figura 8. Fitas plásticas + NaOH 6 mol/L



Figura 9. Fitas sob hidrólise alcalina



Figura 10. Visualização da despolimerização



Figura 11. As fitas esquerda (antes) e direita (depois) do tratamento com NaOH

Nas figuras a seguir, se encontram os filamentos metálicos separados da solução alcalina sob tratamento com xileno. Apesar da dissolução parcial e desagregação da fase metálica da polimérica residual, a separação não foi completa (Figura 12). Com um aspecto pegajoso, partes do polímero retinham ainda o ouro e o cobre (Figura 13). Para superar essa dificuldade prática, optou-se inicialmente pela

remoção manual (com as duas fitas do primeiro experimento), e depois pela agitação magnética à temperatura do laboratório (25 °C) no segundo experimento com as 13 fitas.

A massa inicial das 13 fitas era 1,7274 g; depois do tratamento com solução de NaOH (0,7898 g, 45,7% da massa original).



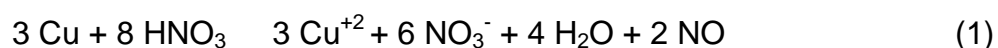
Figura 12. Metais e mistura de polímeros separados manualmente no primeiro experimento



Figura 13. Metais e mistura de polímeros separados (II)

Processamento da amostra pré-tratada, obtenção de produtos e subprodutos, e disposição final dos rejeitos

Após a separação física entre os polímeros que constituíam a última camada na fita e os filamentos de metais (ouro e cobre), a ação seguinte consistiu em oxidar o cobre, sob aquecimento (~60 °C), adicionando 20 mL de HNO₃ 6 mol/L por aproximadamente 2 horas e 30 minutos (Figura 14). Para garantir efetiva migração para o meio aquoso o procedimento foi repetido, mas desta vez com solução de ácido nítrico mais concentrado, 8 mol/L. Segue a equação que representa a reação descrita:



O ouro metálico passou pelo processo de centrifugação e lavagem (4000 rpm, 10 min) por três vezes, em seguida o ouro úmido foi seco à temperatura ambiente (Figura 15). As águas de lavagem foram reunidas à solução de cobre(II).



Figura 14. Solução de nitrato de cobre

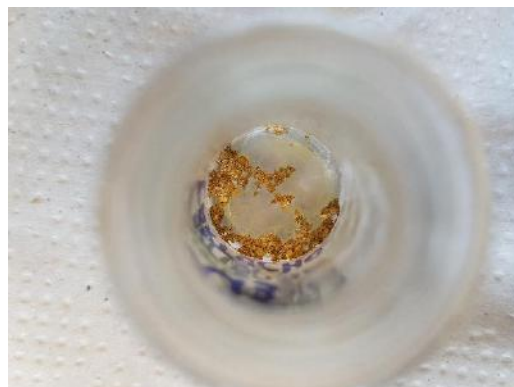


Figura 15. Ouro metálico após evaporação da água

A massa total da mistura de polímeros residuais após remoção da fase metálica foi 0,1930 g (Figura 16). Muitos testes de solubilidade foram realizados visando dissolver esse resíduo: ciclo-hexano, clorofórmio, metiletilcetona, decanol, metilisobutilcetona (MIBK), 1-pentanol, 1-pentanol+metanol e metanol não foram capazes de dissolver essa mistura, mesmo sob aquecimento. Quando do emprego de etanol absoluto, obteve-se uma dissolução parcial, pois obteve-se um resíduo após evaporação desse solvente. Quando em contato com NaOH 6 mol/L a massa polimérica aparentou inchaço (provavelmente uma parte do hidróxido foi absorvida), mas não se evidenciou nenhuma reação de hidrólise, atestada, por exemplo, pela ausência de turbidez da solução.



Figura 16. Mistura de polímeros finais após a remoção da fase metálica de ouro e cobre

4.3 Rejeitos laboratoriais

Abertura

Para os rejeitos das aulas práticas não precisou realizar qualquer pré-tratamento, uma vez que o mesmo foi diretamente processado conforme o Fluxograma 2.

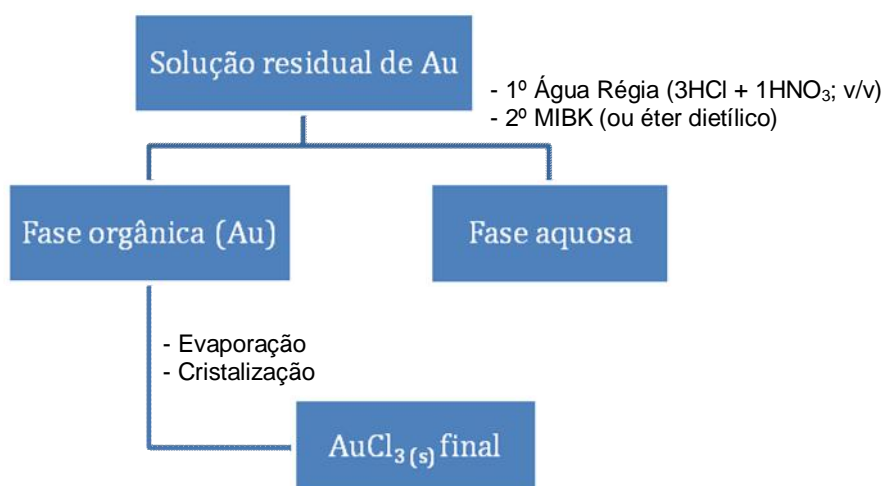


Figura 17. Fluxograma 2: Processamento dos rejeitos de ouro (aulas práticas)

A primeira operação realizada nos rejeitos das aulas práticas consistiu em submetê-los ao ataque da água régia, que é composta pelos ácidos clorídrico e nítrico nas seguintes proporções ($3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$), levando a formação do complexo tetracloaurato (III). O experimento foi realizado em uma placa de aquecimento a 90°C por uma hora, e o volume de agente oxidante empregado era metade do referente à amostra, de 26 mL. A atuação desta mistura de ácidos pode ser descrita pela seguinte equação química (Figura 18):





Figura 18. Solução contendo o complexo tetracloaurato(III)

Processamento da amostra pré-tratada, obtenção de produtos e subprodutos, e disposição final dos rejeitos

Após reação com água régia, à solução resultante de ouro adicionaram-se 10 mL de metilisobutilcetona (MIBK) ou éter dietílico, objetivando extrair o metal desejado da fase aquosa para a orgânica; a proporção entre as frações era de 1:1 v/v e a temperatura era 25 °C. A cor amarela na fase superior (pois o MIBK é menos denso que a água) indica o transporte de ouro para a fase orgânica (Figuras 19 e 20).



Figura 19. Extração do Au(MIBK)



Figura 20. Fase aquosa (esquerda) e orgânica (direita)

A solução orgânica foi dividida em duas partes (AuMIBK1 e AuMIBK2). Em 5 mL da última verteu-se igual volume de hidróxido de amônio 1,5 mol/L. A fase orgânica apresentou coloração amarela clara (esta é a cor do MIBK usada no

experimento); já na fase aquosa foi observada a formação de uma massa esbranquiçada, que escureceu dias depois (Figura 21).



Figura 21. Solução AuMIBK + NH_{3aq}

A base deste procedimento é a formação do complexo hexa-amino-ouro(III), [Au(NH₃)₆]³⁺, incolor, de grande estabilidade. A adição de 10 mL de ácido clorídrico concentrado fez com que a cor amarela do complexo [AuCl₄]⁻ aparecesse, indicando a troca do ligante amino pelo cloro. A massa esbranquiçada se dissolveu. Também houve liberação de fumos (provavelmente, NH₄Cl). Em seguida, transferiram-se 4 mL de ácido nítrico concentrado com o intuito de restaurar a água régia e garantir a conversão total do ouro no clorocomplexo. O processo de reextração do ouro da fase orgânica para a aquosa com amônia foi avaliado como inadequado pela dificuldade em isolar o ouro da fase aquosa.

A solução contendo o ouro extraído (AuMIBK2) foi submetida à evaporação lenta do MIBK (ponto de ebulição 116 °C) em uma placa de aquecimento. Porém a amostra enegreceu abruptamente ao final da evaporação. Isso pode ser tanto decorrente da degradação do solvente, como da formação de cloreto básico de ouro(III), Au(OH)_xCl_{3-x}, de coloração marrom-laranja (Figura 22). A adição de água régia se fez necessária para reestabelecer o ouro como clorocomplexo (Figura 23).



Figura 22. Sólido marrom formado após evaporação do MIBK



Figura 23. Redissolução do ouro após adição de água régia

De posse dessa nova solução, o ouro foi desta vez extraído por éter dietílico nas mesmas condições aplicadas ao MIBK. Mais uma vez a fase orgânica tingiu-se de amarelo. Para a remoção do solvente, dada sua alta volatilidade e inflamabilidade, uma placa aquecedora foi ligada até $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (em uma capela) e em seguida desligada. O béquer contendo a fase etérea com o ouro foi colocada sobre a mesma; na evaporação, fumos de NO_x foram liberados (Figura 24). O processo se repetiu até que todo o solvente fosse eliminado. Restou um sólido de cor amarelo-alaranjado, o AuCl_3 (Figura 25).



Figura 24. Liberação de NO_x durante a evaporação do éter dietílico



Figura 25. AuCl_3 (em cristalização)

Não houve formação de sais básicos quando do emprego do éter, provavelmente devido ao seu baixo ponto de ebulição em relação ao MIBK. Embora

o éter seja menos seletivo para extrair o ouro pelo fato de dissolver mais água do que o MIBK (7,5 g/L e 1,6 g/L, respectivamente), no presente caso não houve muito impacto tendo em vista a matriz do resíduo relativamente simples, com poucos metais presentes (K, Mn, Sn, Na).

Na fase aquosa (refinado), sua neutralização formou um precipitado marrom contendo manganês e estanho utilizados nos ensaios com a solução de ouro nas aulas práticas.

4.4 Placas de circuito impresso

Pré-abertura

A última matriz de ouro trabalhada são as placas de circuito impresso de celular. Neste caso o pré-tratamento foi realizado por um terceiro. Em seguida, de posse do material recebido operou-se a abertura, separação da fase aquosa e insolúvel, processamentos da fase aquosa e obtenção dos produtos finais. O fluxograma ilustrativo vem a seguir.

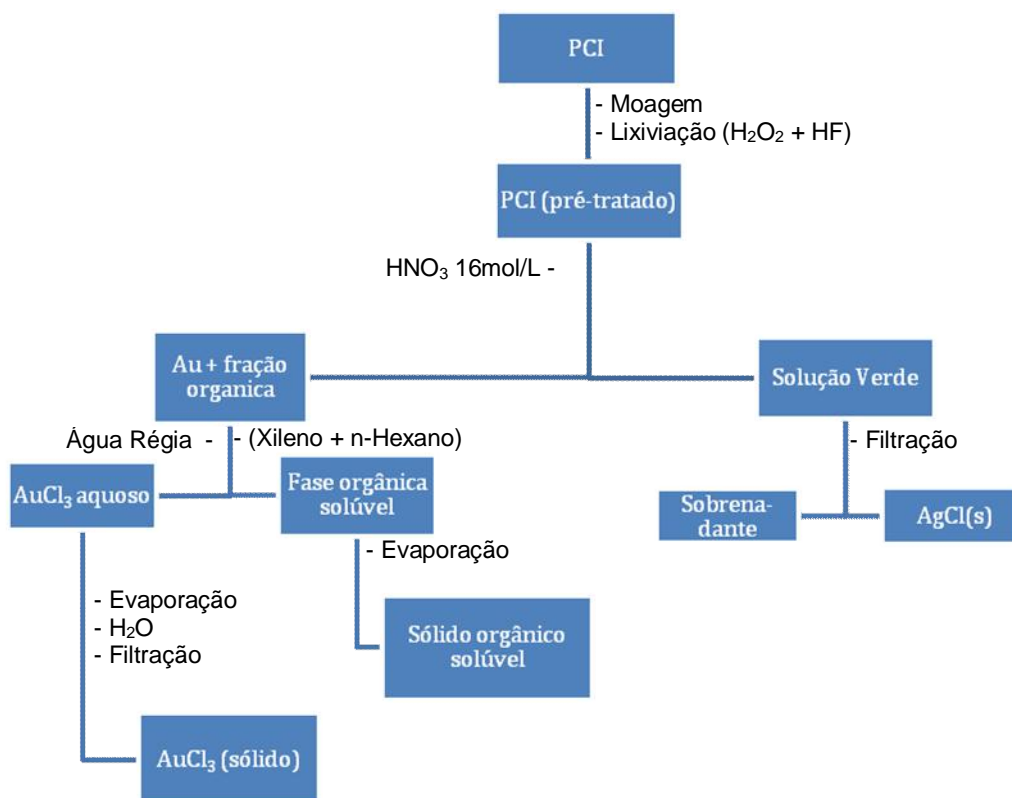


Figura 26. Fluxograma 3: processamento das placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso foram moídas com o intuito de homogeneizá-la, melhorar a representatividade e aumentar a relação área superficial/volume de amostra. Este procedimento gerou quatro amostras de bateladas diferentes; nomeadas como 1, 2, 3 e 4.

Abertura

Após serem moídas, lixiviadas ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$) e lavadas a fração insolúvel das placas de circuito impresso foram pesadas (1,2342 g) e transferidas para um béquer de teflon, onde se adicionou HNO_3 16 mol/L na proporção 5 m/g. A abertura ocorreu em uma placa de aquecimento a 60 °C por 90 min. Rapidamente, foi possível observar a liberação de NO, que é convertido em NO_2 pelo oxigênio atmosférico e possui cor castanha. A solução sobrenadante assumiu coloração verde clara devido à presença de cobre não oxidado pela mistura $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$, na forma do clorocomplexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Abaixo seguem os registros fotográficos (Figuras 27 a 30).



Figura 27. PCI lixiviada com $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$



Figura 28. PCI + HNO_3
(liberação de NO)



Figura 29. Centrifugação



Figura 30. Solução verde após ataque do ácido nítrico. O ouro está no resíduo insolúvel

Processamento da amostra pré-tratada, obtenção de produtos e subprodutos, e disposição final dos rejeitos

Duas rotas diferentes foram operadas no material insolúvel das placas de circuito impresso (Figura 31) objetivando a remoção do plástico e o isolamento do ouro. Uma vez que os metais alcalinos e alguns nobres (cobre, paládio e prata) foram dissolvidos em meio aquoso devido à ação do ácido nítrico.



Figura 31. Fase insolúvel filtrada

A primeira tentativa se deu pela adição de água régia com o intuito de dissolver o ouro em solução aquosa. Este ataque durou cerca de 1 hora e 30 minutos a 90 °C em uma placa aquecedora. Finalizado este período, ainda sob aquecimento, adicionou-se água para reestabelecer o volume inicial e permitir a eliminação do excesso de ácido, evitando assim possíveis problemas na filtração (Figuras 32 e 33).



Figura 32. Resíduo insolúvel + água régia (antes)

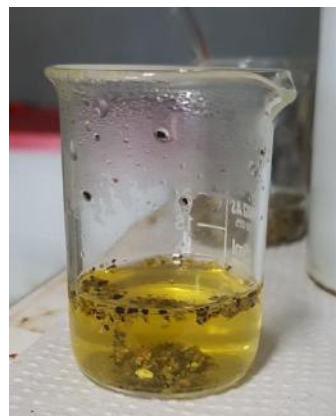


Figura 33. Resíduo insolúvel + água régia (depois)

Depois de alguns dias em evaporação com leve aquecimento o volume da solução de AuCl_3 foi reduzido e, conseqüentemente, a solução assumiu a coloração amarela característica deste composto (Figura 34). Isso indica que o teor de ouro na amostra de PCI moída era baixo.



Figura 34. Solução de AuCl_3 (PCI) final

Já a segunda rota consistiu em adicionar ao material insolúvel 20 mL de n-hexano e xileno (1:1) com a finalidade de remover o plástico e conservar o metal no estado sólido. Este processo foi realizado sob aquecimento brando, 40 °C (Figura 35). Não houve dissolução perceptível da matéria orgânica



Figura 35. Resíduo insolúvel contendo ouro após secagem dos solventes

Posteriormente este material foi levado à mufla para calcinação a 800 °C por 3 h, com a intenção de degradar os compostos poliméricos separando-os do ouro, o resíduo final esperado. Antes de alcançar a temperatura programada, observou-se a liberação de fumaça e odor característico de borracha queimada. No término desta etapa a amostra ainda apresentava coloração bem escura, indicando a não decomposição total da matéria não metálica, parte dos polímeros termorrígidos se manteve (Figura 36). Uma segunda calcinação foi iniciada, desta vez a 1000 °C, porém ocorreu um acidente na mufla levando à fixação do cadinho na superfície do equipamento e à quebra do recipiente de porcelana durante a tentativa de retirada.



Figura 36. Calcinação a 800 °C antes (esquerda) e depois (direita)

A solução sobrenadante de cor verde devida ao cobre apresentava turbidez perceptível devido a um precipitado branco, indicando a presença de cloreto de prata (Figura 37). Por isso a mesma foi filtrada utilizando papel de filtro para precipitados mais finos (tipo BaSO₄) (Figura 38).



Figura 37. Solução sobrenadante verde contendo AgCl em suspensão



Figura 38. AgCl filtrado (subproduto)

Processamento da amostra pré-tratada, obtenção de produtos e subprodutos, e disposição final dos rejeitos

Das quatro amostras de PCI (1, 2, 3 e 4), a primeira foi utilizada no processamento descrito anteriormente e está ilustrada no Fluxograma 3.

Por conta da pequena quantidade em massa, as demais foram combinadas e divididas em massas iguais, A e B (Figuras 40 e 41). Um novo fluxograma construído porque estas foram submetidas a outra rota analítica (Fluxograma 4).

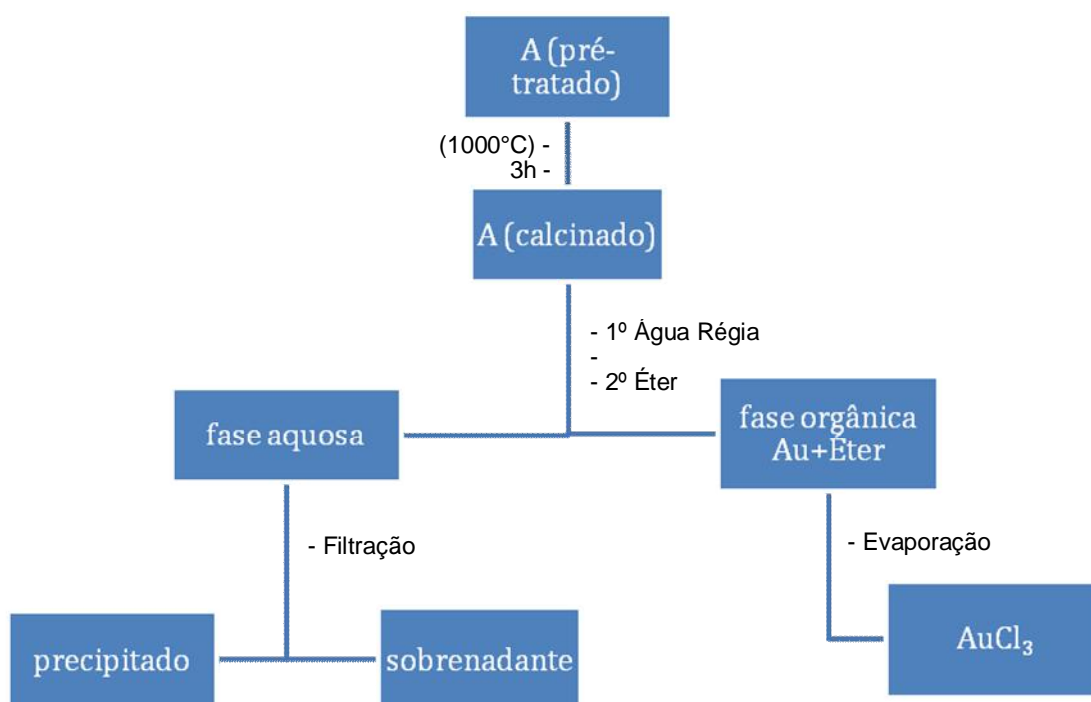


Figura 39. Fluxograma 4: processamento das placas de circuito impresso por rotas alternativas

A calcinação foi realizada a 1000 °C. Em menos de dez minutos houve a formação de fumaça de coloração marrom clara e com forte odor característico de borracha queimada, mesmo comportamento observado no experimento da amostra 1 descrito anteriormente.

Para quantificar a perda de massa pesou-se o cadinho vazio ($m_0 = 16,1757$ g), com a amostra ($m_1 = 16,8635$ g). Esta queima permaneceu por 3 h na temperatura desejada. Em seguida - sempre que possível - o cadinho foi levado de imediato para um dessecador. O peso mensurado na balança analítica é de $m_2 = 16,6674$ g. A fórmula para calcular o percentual de massa perdida nesta amostra ($\%m = 39,88\%$) é:

$$\%m' = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 = \frac{16,8635 - 16,6674}{16,8635 - 16,1757} = 39,88 \quad (3)$$

Embora as amostras de PCI sejam de bateladas diferentes (Figura 42), a análise foi realizada em duplicata e o resultado encontrado igual a $\%m = 30,02$. Estes resultados se coadunam com os teores de presença e degradação na temperatura trabalhada dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.



Figura 40. Amostra A



Figura 41. Amostra B



Figura 42. A (esquerda) e B (direita) após calcinação

As amostras A e B assumiram colorações diferentes após a calcinação. Certamente alguns compostos presentes no cadinho B não foram decompostos na mufla, isto se justifica na diferença de concentração dos reagentes que compuseram o agente lixiviante. O máximo possível de A e B foram retiradas do cadinho e pesadas ($m_A = 0,1788$ g; $m_B = 0,1809$ g), em seguida se adicionou 5 mL de água régia em cada uma delas. Esta reação foi conduzida sob aquecimento brando (50°C) por 1 hora e 40 minutos (Figura 43).



Figura 43. A e B antes (esquerda) e depois (direita) do contato do resíduo de calcinação com água régia

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Cartuchos

Como todo trabalho experimental algumas dificuldades encontradas e suas implicações serão expostas neste momento, começando pelos ensaios de decapagem dos cartuchos de impressora de jato de tinta.

A primeira delas ocorreu quando duas tiras plásticas hidrolisadas estavam em contato com o xileno sob aquecimento. Duas horas depois a solução resultante estava verde, o que indicava a presença de cobre na forma oxidada (Cu^{+2}). Isto motivou uma avaliação mais atenta do solvente. Ao se analisar o rótulo, se percebeu que o frasco tinha sido utilizado para armazenar água régia já usada, justificando assim o comportamento inesperado. Uma vez que tal reagente remanescente oxidou o cobre contido nas tiras.

Durante a etapa de hidrólise com hidróxido de sódio 6 mol/L, como consequência de um aquecimento prolongado em alta temperatura (acima de 80 °C), a solução ficou turva e com coloração verde, afora a presença de uma mancha vermelha escura no fundo do béquer. Visualmente, na fita, houve uma redução da espessura de seus filamentos de cobre. Tudo isso indicava oxidação parcial do cobre, produzindo Cu_2O (vermelho) e íons Cu^{+2} .

Outro ponto que merece destaque é a separação das camadas poliméricas dos metais. A reação de hidrólise das tiras plásticas com NaOH 6 mol/L efetivamente aconteceu, pois o meio assumiu aspecto turvo por consequência da cisão das ligações entre os monômeros que compunham a película. A massa de polímero visivelmente diminuiu após o experimento. Entretanto, ainda persistia uma fina camada transparente que sustentava os filamentos contendo ouro e cobre. Este comportamento aponta para uma mistura de polímeros constituintes, e que pelo menos um dos polímeros das fitas dos cartuchos não era susceptível à hidrólise.

O n-hexano não obteve sucesso para a remoção por solubilização desse polímero, porém o resultado foi diferente com o xileno sob aquecimento numa placa (< 100 °C). Parte da massa se dissolveu, mas outra permaneceu com um aspecto gelatinoso e com elevada elasticidade. Os metais estavam aderidos a ela. Nessa massa restante, se realizou alguns testes de solubilidade. Conforme descrito anteriormente, o etanol deixou resíduos após evaporação e o hidróxido de sódio provocou inchaço. Alguns solventes podem provocar expansão nos polímeros, se for absorvido por ele.

Como alternativa, afora a separação manual, agitou-se magneticamente a suspensão. A parte metálica se concentrou no meio do fundo do béquer, sendo separada manualmente da fração polimérica.

5.2 Rejeitos laboratoriais

A recuperação de ouro da solução residual provenientes das aulas práticas obteve resultado satisfatório embora alguns obstáculos pontuais tenham surgido. Sendo o principal deles a evaporação realizada de maneira lenta com o intuito de evitar a decomposição parcial do solvente orgânico, e sob pressão atmosférica, que pode contribuir na formação de sais básicos do metal.

Uma técnica utilizada no trabalho foi a extração de metais com solvente orgânico que é amplamente conhecida e apresentar alto grau de seletividade, configurando boa eficiência na recuperação do metal. A mudança do extratante metilisobutilcetona pelo éter facilitou a cristalização do $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por simples evaporação da fase orgânica.

5.3 PCI

O trabalho realizado com as placas de circuito impresso possui uma característica importante: as amostras foram submetidas à lixiviação em concentrações distintas de HF e H_2O_2 . O que deve alterar o percentual de metais remanescentes entre as amostras.

Após a adição de HNO_3 16 mol/L, a solução assumiu fraca coloração verde-azulada. A liberação de gás castanho (NO_2) indica a reação do ácido com o cobre residual não dissolvido pela mistura contendo ácido fluorídrico (reação 1).

Em paralelo, a solução verde apresentava um aspecto turvo devido a um sólido branco muito fino. Após filtração do resíduo insolúvel, seguido de adição de amônia aquosa concentrada (15 mol/L), descobriu-se que esse sólido branco era o cloreto de prata, produto da oxidação do metal pela água régia:



O ácido nítrico em concentração igual ou superior a 8 mol/L permite a dissolução da prata. O paládio exige uma concentração mais elevada, 10 mol/L. O ouro se concentrou juntamente com a fração orgânica das PCI no resíduo insolúvel. Duas rotas foram propostas para o processamento do ouro após sua separação do

cobre: a primeira agia diretamente no metal, mediante ataque com água régia, levando a formação do complexo tetracoloroaurato(III), de cor amarelo-dourado brilhante, conforme reação (2).

O resultado se configurou conforme o esperado, pois a solução adquiriu a cor supracitada.

Já a segunda rota tinha o objetivo de remover toda a parte polimérica restante das placas moídas com o auxílio de uma mistura de solventes orgânicos (xileno e n-hexano), mas não se obteve sucesso. Parte dessa fração é composta de materiais termorrígidos, os quais não se dissolvem em solventes orgânicos. Por isso, a estratégia de tentar eliminar a parte orgânica por calcinação a alta temperatura.

No tocante às amostras A e B calcinadas, ainda que sejam de bateladas distintas, os percentuais de massa perdida são próximos (39,88% e 30,02%). A deterioração dos polímeros termoplásticos pode ser inferido pela formação de fumaça e surgimento de odor característico durante a queima. É importante salientar que não houve qualquer controle na atmosfera da mufla, o processo foi feito em batelada, sem admissão de ar ou outro gás. Como não houve a eliminação total dos polímeros, e por isso não se observou a massa amarela característica do ouro após fusão seguido de resfriamento. Entretanto tais valores estão em consonância com o desempenho da degradação térmica parcial de termorrígidos presentes na amostra, como a baquelite que perde cerca de 50% em massa a 835 °C.⁸²

Outro aspecto relevante é a diferença das cores nessas amostras após a calcinação. Enquanto o cadinho da amostra A apresentava alguns grãos amarelos, o cadinho da amostra B se caracterizava por uma cor semelhante à grafita e uma mancha verde ao fundo e na parede do recipiente.

6. CONCLUSÕES

De forma geral o resultado deste trabalho se mostrou exitoso. O ouro proveniente dos cartuchos de impressora, da solução residual e das placas de circuito impresso foi isolado dos demais componentes dos materiais processados.

Em relação aos cartuchos a maior dificuldade encontrada se deu na remoção da fração polimérica de suas fitas, demandando assim duas etapas de processamento. O comportamento apresentado durante o processamento dos cartuchos, o que indica a presença de polímeros distintos, e que dificulta a separação destes da parte metálica. Certamente estudos futuros e mais precisos seriam muito oportunos na otimização deste procedimento, cuja maior vantagem é recuperar cobre e ouro sem qualquer processo químico de oxidação dos mesmos. Os produtos finais obtidos são ouro metálico e uma solução de nitrato de cobre (II).

No que diz respeito às PCI, o tratamento do resíduo insolúvel com meio ácido oxidante apropriado permitiu obter uma solução de ouro, na forma do clorocomplexo, $[\text{AuCl}_4]^-$, livre de prata porque esta precipita como cloreto. O processo de moagem exerceu papel decisivo neste resultado inviabilizando a remoção prévia dos plásticos termorrígidos presentes nas PCI durante a calcinação. As tentativas de eliminar a fase orgânica das PCI com extração por solventes orgânicos ou mediante calcinação a alta temperatura não foram satisfatórias.

O resíduo laboratorial de uma disciplina de graduação foi processado com relativa facilidade, sendo a extração por solvente uma técnica muito adequada a esse fim pela capacidade de isolar o ouro diretamente dos demais elementos presentes nesse resíduo, de acordo com os roteiros de prática que lhe dão origem.

Os resultados deste trabalho podem ser considerados promissores, e incentivam uma maior atenção e estudo, tanto por sua importância ambiental como pelo que já foi operacionalizado química e analiticamente, a fim de criar um protocolo que seja reproduzível em qualquer local.

BIBLIOGRAFIA

1. ENGHAG, Per. Encyclopedia of the elements: technical data-history-processing-applications. John Wiley & Sons, 2008, p. 99. 104.
2. GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. Chemistry of the Elements. 1984, p. 1173. 1199.
3. LIDE, David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 2004-2005: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. 2004.
4. <https://www.gold.org/research/latest-world-official-gold-reserves#>, acessado em Junho de 2018
5. <https://www.ouroedinheiro.com/main/Ouro-no-Brasil-Estatisticas.html>, acessado em Julho de 2018.
6. VOGEL, Arthur Israel. Química Analítica Qualitativa. (1981). 2005, p. 561. 562.
7. OHLWEILER, Otto Alcides. **Química analítica quantitativa**. Livros Técnicos e Científicos, 1981, vol 1, p.286
8. BROOKS, Robert B.; CHATTERJEE, Amulaya K.; RYAN, Douglas E. Determination of gold in natural waters at the parts-per-trillion (pg cm⁻³) level. **Chemical Geology**, v. 33, n. 1-4, p. 163-169, 1981.
9. <https://www.gold.org/about-gold/gold-jewellery>, acessado em Julho de 2018.
10. NETO, Ricardo Mendes Leal; DA GRAÇA GUILHERME, Eneida. ELABORAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS DE OURO COLORIDO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA, p. 10.
11. SERPE, Angela et al. Charge transfer complexes of dithioxamides with dihalogens as powerful reagents in the dissolution of noble metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 10-11, p. 1200-1212, 2008.
12. SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. **Skoog, DA**.
13. SHAW, C. Frank. Gold-based therapeutic agents. **Chemical reviews**, v. 99, n. 9, p. 2589-2600, 1999.
14. <https://www.aurenanoscience.com/index.php/produto/ouro-coloidal-500-ml/>, acessado em Julho de 2018.
15. <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>, acessado em Julho de 2018.

16. <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/ouro.htm>, acessado em Julho de 2018
17. Afonso, Júlio Carlos. Apostila de Análise Qualitativa Inorgânica II, IQA 474. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
18. ALBERGUINI, Leny Borghesan A.; SILVA, Luis Carlos; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Laboratório de resíduos químicos do campus USP-São Carlos- resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.
19. AFONSO, Júlio Carlos et al. Laboratory waste management: recovery of elements and final disposal. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.
20. BENDASSOLLI, José Albertino et al. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no laboratório de isótopos estáveis do CENA/USP Chemistry waste and residues waters management at the stable isotope laboratory of the CENA/USP. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 612-617, 2003.
21. AMARAL, Suzana Trindade et al. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química nova. São Paulo. Vol. 24, n. 3 (2001), p. 419-423**, 2001.
22. DA CUNHA, Carlos Jorge. O programa de gerenciamento dos resíduos laboratoriais do Depto de Química da UFPR. *Quim. Nova*, v. 24, n. 3, p. 424-427, 2001.
23. Lei 3273, *Diário Oficial do Município do Rio de Janeiro*, 06/09/2001.
24. *Manejando sus Residuos Peligrosos*, Environmental Protection Agency: Washington, 2003, p. 13-16.
25. http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod, acessada em Julho 2017.
26. HAGELÜKEN, Christian; CORTI, Christopher W. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through Design for Recycling **Gold bulletin**, v. 43, n. 3, p. 209-220, 2010.
27. OGUNSEITAN, Oladele A. et al. The electronics revolution: from e-wonderland to e-wasteland. **Science**, v. 326, n. 5953, p. 670-671, 2009.

28. ZENG, Xianlai; MATHEWS, John A.; LI, Jinhui. Urban Mining of E-Waste is Becoming More Cost-Effective Than Virgin Mining. *Environmental science & technology*, v. 52, n. 8, p. 4835-4841, 2018.
29. <https://www.itu.int/en/mediacentre/Pages/2017-PR68.aspx>, acessado em Agosto de 2018.
30. <https://www.statista.com/statistics/268027/change-in-gold-price-since-1990/>, acessado em Agosto de 2018.
31. <https://www.gold.org/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-full-year-2017>, acessado em Agosto de 2018.
32. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABlnkAF/impressoras>, acessado em Julho de 2018.
33. <http://mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=462>, acessado em Julho de 2018.
34. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=237>, acessado em Julho de 2018.
35. <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ideias/como-montar-um-servico-de-recarga-de-cartuchos,b8587a51b9105410VgnVCM1000003b74010aRCRD>, acessado em Julho de 2018.
36. DE MOURA, Felipe Pereira et al. PROCESSAMENTO DE CARTUCHOS DE IMPRESSORAS DE JATO DE TINTA: UM EXEMPLO DE GESTÃO DE PRODUTO PÓS-CONSUMO. *Quim. Nova*, v. 35, n. 6, p. 1271-1275, 2012.
37. PERNANBUCO, Luiz. *Remanufatura de cartuchos de impressora: Passado, Presente e Futuro da indústria no Brasil*. **World Imaging Network Inc**, p. 6, 12 e 15, 2018.
38. RODRIGUES, Cássio. *Uma análise do setor de recondicionamento: há ainda vantagem competitiva?*. **Reciclormais**, v.159, p. 28-30, 2015.
39. RODRIGUES, Cássio. *Proporcionar negócios*. **Reciclormais**, v.197, p. 18, 2018.
40. <http://reciclormais.com/index.php/pt/home/11-empresa/155-anuncie-reserva>, acessado em Agosto de 2018.
41. <https://www.dci.com.br/comercio/mercado-de-impressoras-avanca-21-1.699752>, acessado em Agosto de 2018.
42. <http://www.etira.org/environment/>, acessado em Agosto de 2018.

43. https://www.epa.gov/sites/production/files/fec/resources/toner_cart.ppt, acessado em Agosto de 2018.
44. *Computers and the Environment: Understanding and Managing Their Impacts*. The United Nations University: Amsterdam, 2004.
44. KUEHR, Ruediger; WILLIAMS, Eric (Ed.). **Computers and the Environment: Understanding and Managing their Impacts: Understanding and Managing Their Impacts**. Springer Science & Business Media, 2003.
45. VATS, M. C.; SINGH, S. K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs). **Waste management**, v. 45, p. 280-288, 2015.
46. KASPER, Angela C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2536-2545, 2011..
47. IKHLAYEL, Mahdi. Environmental impacts and benefits of state-of-the-art technologies for E-waste management. **Waste Management**, v. 68, p. 458-474, 2017.
48. <https://www.gold.org/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-full-year-2013>, acessado em Julho de 2018.
49. CAMELINO, Sebastián et al. Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 105-112, 2015.
50. TORIHARA, Kenta; KITAJIMA, Tomoaki; MISHIMA, Nozomu. Design of a proper recycling process for small-sized e-waste. **Procedia CIRP**, v. 26, p. 746-751, 2015.
51. CUI, Jirang; ZHANG, Lifeng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 158, n. 2-3, p. 228-256, 2008.
52. HADI, Pejman et al. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. **Journal of hazardous materials**, v. 283, p. 234-243, 2015.
53. RIEDEWALD, Frank; SOUSA-GALLAGHER, Maria. Novel waste printed circuit board recycling process with molten salt. **MethodsX**, v. 2, p. 100-106, 2015.
54. SARVAR, Mojtaba; SALARIRAD, Mohammad Mehdi; SHABANI, Mohammad Amin. Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods. **Waste management**, v. 45, p. 246-257, 2015.

55. HUANG, Jinxiu et al. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid. **Waste management**, v. 34, n. 2, p. 483-488, 2014.
56. WANG, Fangfang et al. Mineralogical analysis of dust collected from typical recycling line of waste printed circuit boards. **Waste management**, v. 43, p. 434-441, 2015.
57. CHARLES, Rhys Gareth et al. An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential. **Waste Management**, v. 60, p. 505-520, 2017.
58. RUBIN, Ricardo Soares et al. Utilization of Life Cycle Assessment methodology to compare two strategies for recovery of copper from printed circuit board scrap. **Journal of cleaner production**, v. 64, p. 297-305, 2014.
59. CUI, H.; ANDERSON, C. G. Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs). **J. Adv. Chem. Eng**, v. 6, p. 1-11, 2016.
60. SHENG, Peter P.; ETSELL, Thomas H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. **Waste management & research**, v. 25, n. 4, p. 380-383, 2007.
61. PETTER, P. M. H.; VEIT, Hugo M.; BERNARDES, Andréa M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste management**, v. 34, n. 2, p. 475-482, 2014.
62. TORRES, Robinson; LAPIDUS, Gretchen T. Closed circuit recovery of copper, lead and iron from electronic waste with citrate solutions. **Waste Management**, v. 60, p. 561-568, 2017.
63. XIU, Fu-Rong et al. A novel recovery method of copper from waste printed circuit boards by supercritical methanol process: Preparation of ultrafine copper materials. **Waste Management**, v. 60, p. 643-651, 2017.
64. YANG, Tianzu et al. Recovery of tin from metal powders of waste printed circuit boards. **Waste Management**, v. 68, p. 449-457, 2017.
65. TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. **Minerals engineering**, v. 25, n. 1, p. 28-37, 2012.
66. GHOSH, B. et al. Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 5-19, 2015.

67. BUZATU, Traian et al. Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. **Waste management**, v. 33, n. 3, p. 699-705, 2013.
68. FLANDINET, L. et al. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. **Journal of hazardous materials**, v. 213, p. 485-490, 2012.
69. FERELLA, Francesco; DE MICHELIS, Ida; VEGLIO, Francesco. Process for the recycling of alkaline and zinc. carbon spent batteries. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 805-811, 2008.
70. SAYILGAN, E. et al. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc. carbon batteries. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 3-4, p. 158-166, 2009.
71. MA, Liwen et al. Theoretical simulation and experimental study on nickel, cobalt, manganese separation in complexation. precipitation system. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 124-132, 2013.
72. LACERDA, Vânia Gonçalves et al. Separation of Cd and Ni from Ni. Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 908-913, 2009.
73. SAFARZADEH, M. Sadegh et al. A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 3, p. 211-220, 2007.
74. SAYAR, N. A.; FILIZ, M.; SAYAR, A. A. Extraction of Co (II) and Ni (II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 1-2, p. 148-153, 2009.
75. WILLNER, Joanna; FORMALCZYK, Agnieszka; SATERNUS, Mariola. Selective Recovery Of Copper From Solutions After Bioleaching Electronic Waste. **Nova Biotechnologica et Chimica**, v. 14, n. 1, p. 32-37, 2015.
76. KAVOUSI, Maryam et al. Selective separation of copper over solder alloy from waste printed circuit boards leach solution. **Waste Management**, v. 60, p. 636-642, 2017.
77. GOTFRYD, Leszek; PIETEK, Grzegorz. Contaminants of post-leaching copper solutions and their behavior during extraction with industrial extractants. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 49, 2013.
78. QIU, Yinxuan et al. The separation and recovery of copper (II), nickel (II), cobalt (II), zinc (II), and cadmium (II) in a sulfate-based solution using a mixture of Versatic

10 acid and Mextral 984H. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 760-767, 2017.

79. LU, Jianming; DREISINGER, David. Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 13-17, 2013.

80. SOLE, Kathryn C.; FEATHER, Angus M.; COLE, Peter M. Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 1-2, p. 52-78, 2005.

81. SILVA, Walner Costa et al. Recovery of base metals, silicon and fluoride ions from mobile phone printed circuit boards after leaching with hydrogen fluoride and hydrogen peroxide mixtures. **Waste Management**, v. 78, p. 781-788, 2018.

82. SMORYGO, Oleg et al. Tailoring properties of reticulated vitreous carbon foams with tunable density. **Frontiers of Materials Science**, v. 10, n. 2, p. 157-167, 2016.